

16
\$6-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

012050848

WPI Acc No: 1998-467758/199840

XRAM Acc No: C98-141919

XRPX Acc No: N98-364461

Resist composition, for liquids crystal and LSI semiconductor elements - comprises aromatic polymer, that imparts alkali solubility upon acid decomposition, compound generating acid upon radiation and amine

Patent Assignee: NIPPON ZEON KK (JAPG)

Inventor: SONE A; TANAKA K

Number of Countries: 020 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9837458	A1	19980827	WO 98JP705	A	19980220	199840 B
JP 10536493	X	20001031	JP 98536493	A	19980220	200059
			WO 98JP705	A	19980220	

Priority Applications (No Type Date): JP 9752251 A 19970220

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9837458 A1 J 34 G03F-007/039

Designated States (National): JP KR US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

JP 10536493 X G03F-007/039 Based on patent WO 9837458

Designated States (National): JP; KR; US

Designated States (Regional): AT; BE; CH; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LU; MC; NL; PT; SE

Abstract (Basic): WO 9837458 A

Resist composition comprises (A) a polymer containing functional groups imparting alkali solubility upon acid decomposition, and containing aromatic rings; (B) a compound generating acid upon radiation by radio active rays; (C) an amine having a mol. wt. of 100-240 deg. C (sic) and a b.pt. of 200-350 deg. C at 760 mmHg.

Also claimed is a pattern forming method by forming a resist film using the composition, exposing the pattern, post exposure baking and then developing with an alkali developing solution.

USE - Used in LC and LSI semiconductor elements, liquid crystal display plates, print plates, etc.

ADVANTAGE - Has high sensitivity towards ArF exyma layer beams, and forms patterns of high resolution and high cross section. It also has good mask linearity and resistance to PED.

Dwg. 0/0

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 G03F 7/039, 7/004, C08L 33/04	A1	(11) 国際公開番号 WO98/37458 (43) 国際公開日 1998年8月27日 (27.08.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00705 (22) 国際出願日 1998年2月20日 (20.02.98) (30) 優先権データ 特願平9/52251 1997年2月20日 (20.02.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 曾根 篤(SONE, Atsushi)[JP/JP] 田中公章(TANAKA, Kimiaki)[JP/JP] 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ401号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: RESIST COMPOSITION (54) 発明の名称 レジスト組成物 (57) Abstract A resist composition comprising (A) a high-molecular compound having at least one functional group which is decomposed by an acid to impart alkali solubility and containing no aromatic rings, (B) a compound which generates an acid upon irradiation with an actinic radiation, and (C) an amine having a molecular weight of 100 to 240 and a boiling point at 760 mmHg of 200 to 350 °C.		

(57) 要約

酸により分解されてアルカリ可溶性を付与する官能基を有し、芳香環を持たない高分子化合物（A）、活性化放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、及び分子量が100～240で、760mmHgでの沸点が200～350℃であるアミン類（C）を含有するレジスト組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパムフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SD	スーダン
AT	オーストリア	GB	イギリス	MD	モルドバ	ST	セント・ヘレナ
AZ	アゼルバイジャン	GE	ジョージア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	ババルナ	GN	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	AG	アンティグア・バーブーダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	LS	レソト
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	SZ	スワジランド
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	ZA	南アフリカ
CC	中央アジア共和国	IT	イタリア	NE	ニジェール		
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	KG	キルギス	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KR	韓国	PL	ポーランド		
CO	コロンビア	RU	ロシア	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	RZ	ロシア連邦	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	レバント	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LL	リベリア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロバキア		
		LS	レソト	SL	シエラレオネ		

明細書

レジスト組成物

5 技術分野

本発明は、リソグラフィー技術を用いた集積回路（ＩＣ）や大規模集積回路（ＬＳＩ）等の製造に有用なレジスト組成物に関し、さらに詳しくは、ＫｒＦやＡｒＦエキシマレーザなどの遠紫外線、電子線などの荷電粒子線、Ｘ線といった活性化放射線を用いた超微細加工による半導体素子の製造に有用なレジスト組成物に関する。

背景技術

ＩＣやＬＳＩなどの半導体素子、液晶表示基板（ＬＣＤ）、プリント基板（ＰＷＢ）などを製造する場合、リソグラフィー技術を用いて、基板上に微細なパターンを形成している。具体的にはリソグラフィー技術では、①被加工層（例えば、酸化膜）を形成したシリコンウエハなどの基板上に、レジストと呼ばれる感光性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液を塗布し、プリベークで余分な有機溶媒を蒸発させてレジスト膜を形成する、②レジスト膜に、フォトリソマスクを用いるなどして部分的に光（紫外線、遠紫外線、電子線、Ｘ線など）を照射して潜像を形成する、③現像液により不要な部分のレジスト膜を除去して、ネガ型またはポジ型のレジストパターンを形成する、④このレジストパターンを耐エッチングマスクとして露出した基板などの表面をドライエッチングする、⑤最後に不要なレジストを除去する、各工程により微細加工を行っている。

ところで、近年、ＩＣやＬＳＩ、さらに超大規模集積回路（ＶＬＳＩ）

へと半導体素子の高集積化、高密度化、小型化、高速化が進むにつれて、半導体素子の微細加工に対する要求水準は高まり、現在では、
0.5 μm 以下の微細パターンを形成し得る技術が要求されている。
しかしながら、露光源として、可視光線や波長350～450 nm
5 の近紫外線を用いる従来のリソグラフィー技術では、このような微細パターンの形成が極めて困難であり、歩留りの低下も著しい。

このため、可視光線や近紫外線にかえて、露光の解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線（短波長紫外線）、波長248 nmのKrFエキシマレーザ、波長193 nmのArFエキシマレーザなどを用いるリソグラフィー技術が研究されている。
10

従来、近紫外線光を利用するリソグラフィー技術では、レジストの基材高分子としてノボラック樹脂が使用されている。しかし、ノボラック樹脂は、波長350～450 nmの紫外線に対する透過性は良好であるものの、それよりも短波長の遠紫外線やKrFまたは
15 ArFエキシマレーザのような波長が極めて短い光に対しては、透過率が極端に悪化する。したがって、ノボラック樹脂を基材高分子とするレジストを用いたのでは、十分な感度を得ることができず、パターン形状も悪いといった問題点があった。

近年、レジストの高感度化の方法として、感光剤として光酸発生剤を用いた化学増幅型レジストの研究開発が進められている。化学増幅型レジストの代表的なものとしては、例えば、①基材高分子、
20 ②光酸発生剤（光照射により酸を発生する化合物）、及び③感酸物質（光照射により酸発生剤から発生した酸を触媒として反応し、基材高分子の溶解性などを変化させる物質）の3成分系レジスト組成物が知られている。また、化学増幅型レジストとして、①基材高分子の溶解性を支配している官能基を、酸に対して不安定な基で保護
25

(ブロック)した高分子化合物、及び②光酸発生剤の2成分系レジスト組成物が知られている。化学増幅型レジスト組成物では、光照射により光酸発生剤が発生する酸(プロトン酸)を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、該酸により基材高分子などの化学変化を触媒反応的に増幅させている。例えば、前記2成分系の化学増幅型レジスト組成物では、光照射により発生する酸を触媒として、連鎖反応的に保護基をはずし、基材高分子の現像液に対する溶解性を復元している。

従来より、KrFエキシマレーザなどの短波長の活性化放射線を用いて露光することができる化学増幅型レジスト組成物について、種々の提案がなされている。特開平5-249673号公報では、樹脂結合剤と光酸発生剤とからなる感光性組成物であって、樹脂結合剤がフェノール単位と非芳香族環式アルコール単位を有するポリマーからなり、ポリマーのヒドロキシル基の少なくとも一部が酸レイビル(labile)基で保護されている感光性組成物が提案されている。この感光性組成物では、基材高分子として、ノボラック樹脂またはポリ(ビニルフェノール)の部分水素添加により形成されるポリマーが用いられている。基材高分子として、部分水素化したポリマーを使用することにより、短波長の活性化放射線に対する透過率を高めることができるものの、ArFエキシマレーザ露光などの更に波長の短い光を用いるリソグラフィーでは、短波長を吸収する芳香環が基材高分子中に存在することは好ましくない。

このため、特開平7-199467号公報では、「酸と反応することで極性を変換する基を含有する高分子化合物」として、芳香環を持たないメタクリル酸エステル系共重合体〔例えば、トリシクロデカニルメタクリレート／テトラヒドロピラニルメタクリレート／

メタクリル酸共重合体〕を用いることが提案されている。この他にも、（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を基材高分子とする化学増幅型レジスト組成物について、多くの提案がなされており、それらの中でも、耐エッチング性や遠紫外線光などの短波長の活性化放射線に対する透過性を向上させるために、エステル部にアダマンタン骨格やノルボルナン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル系（共）重合体を基材高分子として用いたレジスト組成物が注目されている（特開平４－３９６６５号公報、特開平５－２５７２８４号公報、特開平５－２６５２１２号公報、特開平７－２３４５１１号公報）。

しかしながら、ＡｒＦエキシマレーザなどの短波長の活性化放射線を用いるリソグラフィーについての研究は、未だ実用レベルに到達しておらず、解像度、感度、パターン形状、マスキリニアリティなどレジスト諸特性のバランスが高度に優れたものを得るために、新たなレジストの出現が望まれているのが現状である。

化学増幅型レジスト組成物は、露光により発生する酸が微量であるため、周囲の影響を受けて、パターンの断面形状に異常を生じることがある。例えば、基板素材の影響を受けて、パターンの基板との界面に裾引きを生じることがある。また、酸が大気中に存在する微量の塩基性物質により中和されて触媒活性を失うと、レジストパターンの膜表面に難溶化層が形成され、この難溶化層が庇状に残る（Ｔ－Ｔｏｐｐｉｎｇ）ことが知られている。

上記の如き問題を解決するために、特開平６－２６６１１１号公報では、（ａ）アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなるポリマーと、（ｂ）露光により酸を発生する化合物とを含む化学増幅型レジスト組成物に、

イミダゾール化合物、アラニン化合物、アデニン化合物、及びアデノシン化合物からなる群より選ばれるアミン化合物を添加することが提案されている。しかしながら、これらのアミン化合物は、強塩基性であるか、あるいは沸点のない昇華性の化合物であるため、レジスト組成物の保存安定性に問題があった。また、この化学増幅型レジスト組成物では、前記成分（a）のポリマーとして、フェノール骨格を有するアルカリ可溶性ポリマーをベースポリマーとし、そのフェノール性水酸基をエーテル化剤またはエステル化剤で処理してエーテル化またはエステル化したものを用いているため、短波長の活性化放射線の透過率が十分ではない。

また、特開平 7 - 1 2 0 9 2 9 号公報では、化学増幅型レジスト組成物に、 pK_a 6 以下の塩基性化合物を添加することが提案されている。しかし、その実施例で用いられている塩基性化合物は、ピリジンやN-メチルアニリンなどの低沸点のアミン化合物であり、高温でベークする工程を含む半導体製造工程では、必ずしも十分な性能は発揮しない。また、この化学増幅型レジスト組成物では、基材高分子として、ポリビニルフェノールや一部水素添加ポリビニルフェノールなどの芳香環含有ポリマーが用いられているため、短波長の活性化放射線の透過率が十分ではない。

発明の開示

本発明の目的は、短波長の活性化放射線に対して高感度かつ高解像性で、良好な断面形状を有するパターンを形成することができ、マスキリニアリティが良好で、露光後ベーク耐性に優れ、しかも、保存安定性に優れた化学増幅型レジスト組成物を提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、①基材高分子の溶解性を支配している官能基を、酸に対して不安定な基で保護した高分子化合物と、②光酸発生剤とを含有する化学増幅型レジスト組成物において、高分子化合物として、酸により分解されてアルカリ可溶性を付与する官能基を有し、芳香環を持たない高分子化合物を用い、かつ、特定のアミン類を選択して添加することにより、前記レジスト諸特性が高度にバランスした化学増幅型レジスト組成物の得られることを見いだした。本発明は、

かくして、本発明によれば、酸により分解されてアルカリ可溶性を付与する官能基を有し、芳香環を持たない高分子化合物（A）、活性化放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、及び分子量が100～240で、760 mmHgでの沸点が200～350℃であるアミン類（C）を含有するレジスト組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

（A）高分子化合物

本発明で用いられる高分子化合物（A）は、酸により分解されてアルカリ可溶性を付与する官能基を有し、かつ、ベンゼン核などの芳香環を持たない高分子化合物である。ここで、酸により分解されてアルカリ可溶性を付与する官能基を有する高分子化合物とは、通常、アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなるポリマーである。

酸により分解されてアルカリ可溶性を付与する官能基としては、例えば、特公平2-27660号公報に記載のt-ブチルエステル基、t-ブチルカルボナート；特公平5-69420号公報に記載

の 3 級アルキルオキシ基、t-アミルオキシ基、t-アミルオキシカルボニル基など 3 級アルキルオキシ基、3 級アルキルオキシカルボニル基、3 級アルキルオキシカルボニルオキシ基；特公平 6-43451 号公報に記載のアセタール構造；特開平 2-161436 号公報記載のケタール構造；特開平 8-101509 号公報に記載の 1-アルキルシクロアルキルオキシ基、1-アルキルシクロアルキルオキシカルボニル基；特開平 8-211613 号公報に記載の 2 以上の官能基を有する置換アリルオキシ基、置換アリルオキシカルボニル基、置換アリルオキシカルボニルオキシ基；1-ピラニル基、3-メチル-1-ピラニル基などの置換可 1-ピラニル基；3-オキソシクロヘキシル基や 5-メチル-3-オキソシクロヘキシル基などの置換可 3-オキソシクロヘキシル基；3-(5-ペンタノイド)基、3-メチル-3-(5-ペンタノイド)基などの置換可 3-(5-ペンタノイド)基；2-メチル-2-アダマンチル基などの置換可 2-アダマンチル基；メバロニックラクトン基のような環状エステル含有基等が例示される。これらの基は、直接、基材高分子に結合していても、また 2 価以上の有機基を介して結合していてもよい。

このような高分子化合物 (A) の具体例としては、特開平 5-80515 号公報に記載の 2-ノルボルネン-2-置換体とメタクリル酸エステルとの共重合体、特開平 5-257284 号公報に記載のエステル部にノルボルナン骨格を有するアクリル酸エステル系化合物の (共) 重合体、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル系化合物の (共) 重合体、特開平 5-265212 号公報記載のエステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル類とアクリル酸類のテトラヒドロピラニルエステルとの共重合体、特開平 5-346668 号公報に記載の (メタ) アクリル酸 3-オキソシ

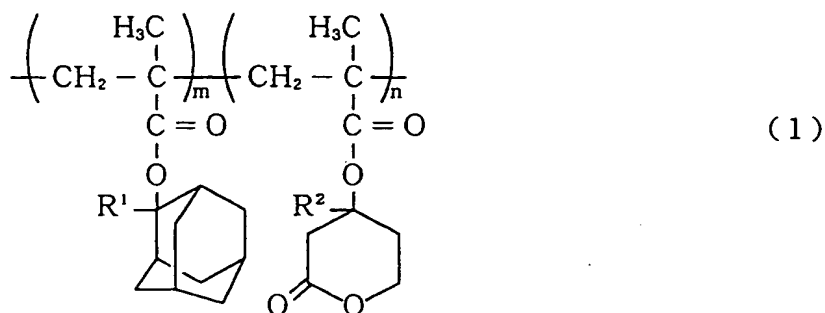
クロヘキシル由来の繰り返し単位を有する共重合体、①酸により分解される官能基を有する（メタ）アクリレートと、②脂環式アルキル（メタ）アクリレートとの共重合体などが挙げられる。

これらの高分子化合物（A）の中でも、脂環式アルキル（メタ）アクリレート由来の構造単位を含む共重合体は、レジスト諸特性に優れているため好ましい。また、高分子化合物（A）が、酸により分解される官能基を有する（メタ）アクリレート（ a_1 ）と脂環式アルキル（メタ）アクリレート（ a_2 ）との共重合体（ A_1 ）であることが、レジスト諸特性を高度にバランスさせる上で、より好ましい。

10 高分子化合物（A）が、酸により分解される官能基を有するメタクリレートと脂環式アルキルメタクリレートとの共重合体であることが、多くの場合、さらに好ましい。具体的には、エステル部にラクトン構造などの環状エステルを有する（メタ）アクリレート化合物とエステル部にアダマンタン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物との共重合体が挙げられる。

より具体的には、酸により分解される官能基を有する（メタ）アクリレート（ a_1 ）としては、（±）-メバロニックラクトン（メタ）アクリレートが好ましく、（±）-メバロニックラクトンメタクリレートがより好ましい。また、脂環式アルキル（メタ）アクリレート（ a_2 ）としては、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートが好ましく、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートがより好ましい。

さらに具体的には、高分子化合物（A）が、（±）-メバロニックラクトンメタクリレートと2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートとの共重合体であることが最も好ましい。このような共重合体は、式（1）



〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基であり、 m 及び n は、各繰り返し単位の割合を示し、 $m:n$ は、モル比で、通常30:70～70:30、好ましくは40:60～60:40、より好ましくは45:55～55:45である。〕

で表すことができる。この共重合体において、エステル部にアダマンタン骨格を有する化合物由来の構造単位が少なすぎると十分な耐ドライエッチング性が得られず、逆に多すぎると基板との密着性が悪くなり、いずれも好ましくない。

式(1)において、炭素数1～3のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの直鎖または分岐したアルキル基が挙げられる。式(1)で表される共重合体の特に好ましい例としては、 R^1 がメチル基である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートと、 R^2 がメチル基である(±)-メバロニックラクトンメタクリレートとの共重合体が挙げられる。このような共重合体は、例えば、モノマー成分を有機溶媒中に溶解させ、アゾイソプロチロニトリル等の重合開始剤を添加して、反応温度40～150℃で、1～24時間反応させることにより得ることができる。重合反応後、任意に常法により精製することもできる。

本発明で用いる高分子化合物(A)の、重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、通常、1,000～100,000、好

ましくは2, 000～50, 000、より好ましくは3, 000～20, 000である。高分子化合物(A)の重量平均分子量が低すぎると、レジスト膜が脆くなったり、レジスト膜の耐熱性が低下する傾向にあり、逆に重量平均分子量が高すぎると、塗布時のレジスト膜の白濁という問題がある。

また、本発明で用いる高分子化合物(A)の重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)は、通常、1.0～3.0、好ましくは1.0～2.5、より好ましくは1.0～2.0である。ここで、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、いずれも屈折率計(RI)を用いたテトラヒドロフラン溶媒でのゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算値として測定されるものである。

(B) 光酸発生剤

本発明のレジスト組成物は、前記高分子化合物(A)と、活性化放射線の照射により酸を発生する化合物(B)（すなわち、光酸発生剤；PAG）とを含有する化学増幅型レジストである。活性化放射線の照射により光酸発生剤から酸が発生し、該酸を触媒として、連鎖反応的に高分子化合物(A)の保護基をはずして、アルカリ可溶性とする。

本発明で用いられる光酸発生剤(B)は、活性化放射線により露光されるとブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質であれば特に制限はなく、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α' -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物など公知のものを用いることができる。

オニウム塩の例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフレートなどのヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩；ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などが挙げられる。

- 5 ハロゲン化有機化合物の例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、
- 10 ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、その他ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スルフェニルハライド化合物などが挙げられる。より具体的に、ハロゲン化有機化合物としては、例えば、トリス（2，3-ジブロモプロピル）ホスフェート、トリス（2，3-ジブロモ-3-クロロプロピル）ホスフェート、テトラブロモクロロブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモシクロドデセン、ヘキサブロモビフェニル、アリルトリブ
- 15 ロモフェニルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールAのビス（クロロエチル）エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス（ブ
- 20 ロモエチル）エーテル、ビスフェノールAのビス（2，3-ジクロロプロピル）エーテル、ビスフェノールAのビス（2，3-ジブ
- 25 ロモプロピル）エーテル、テトラクロロビスフェノールAのビス（2，3-ジクロロプロピル）エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス（2，3-ジブ

フェノール S、テトラブロモビスフェノール S、テトラクロロビス
フェノール S のビス (クロロエチル) エーテル、テトラブロモビス
フェノール S のビス (ブロモエチル) エーテル、ビスフェノール S
のビス (2, 3-ジクロロプロピル) エーテル、ビスフェノール S
5 のビス (2, 3-ジブロモプロピル) エーテル、トリス (2, 3-
ジブロモプロピル) イソシアヌレート、2, 2-ビス (4-ヒドロ
キシ-3, 5-ジブロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-
(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジブロモフェニル) プロパ
ンなどのハロゲン系難燃剤; ジクロロジフェニルトリクロロエタン、
10 ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェニル 4-
ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェニル 3'-メト
キシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキ
シ酢酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、1, 1-ビス (4-
クロロフェニル) エタノール、1, 1-ビス (4-クロロフェニ
15 ル) -2, 2, 2-トリクロロエタノール、2, 4, 4', 5-テ
トラクロロジフェニルスルフィド、2, 4, 4', 5-テトラクロ
ロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬; などが例示される。

キノンジアジド化合物の例としては、1, 2-ベンゾキノンジア
ジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-
20 4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-ス
ルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン
酸エステル、2, 1-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸エス
テルのようなキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル; 1, 2-
ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,
25 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,
2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1,

2-ナフトキノン-1-ジアジド-6-スルホン酸クロライド、1, 2-ベンゾキノン-1-ジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライド；などが挙げられる。

5 α , α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物の例としては、未置換、対称的または非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α , α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。

10 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化合物の例としては、未置換、対称的または非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられる。

15 スルホン化合物の例としては、未置換、対称的または非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

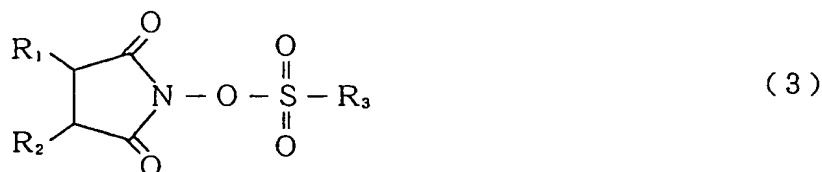
有機酸エステルの例としては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルなどが挙げられる。有機酸アミドの例としては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、リン酸アミドなどが挙げられる。有機酸イミドの例としては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、リン酸イミドなどが挙げられる。

20 上述した光酸発生剤は、KrFエキシマレーザ用レジストにも用いられているものであるが、これらの中でも、ArFエキシマレーザの波長付近(185.5~220nm)の光吸収が少ないもの、例えば、特開平7-199467号公報に開示されている式(2)



〔式中、 R_1 及び R_2 は、直鎖状、分枝状または環状のアルキル、 R_3 は、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基、2-オキソ環状アルキル基、あるいは2-オキソ直鎖状または分枝状アルキル基、 Y^- は、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 ClO_4^- または CF_3SO_3^- などの対イオンである。〕
及び式(3)

10

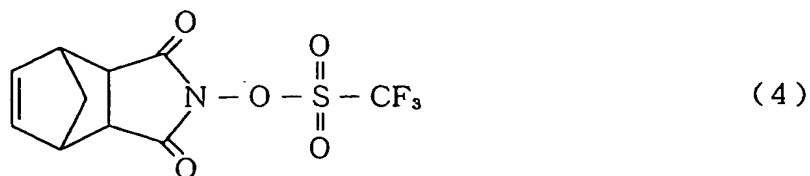


〔式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基、 R_3 は、水素原子、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基、またはトリフルオロメチルなどのペルフルオロアルキルに代表されるハロアルキル基である。〕

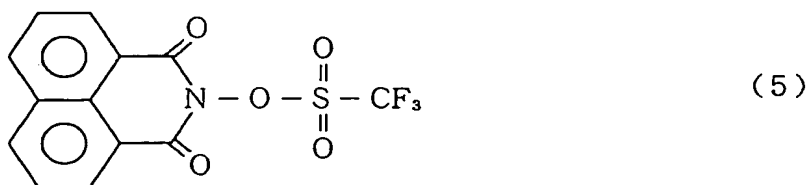
で表される化合物が好ましい。これらの化合物の具体例としては、例えば、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-オキソシクロヘキシル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウム

トリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート、フェニルパラトルエンスルホナートなどが挙げられる。また、次式(4)～(13)で表される化合物が、光酸発生剤として好ましい。

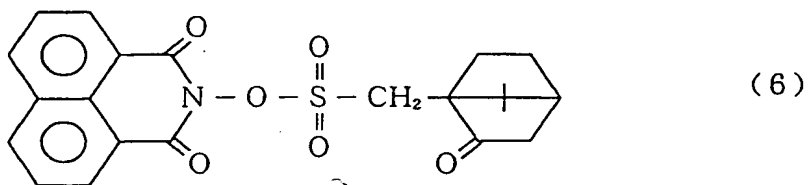
5



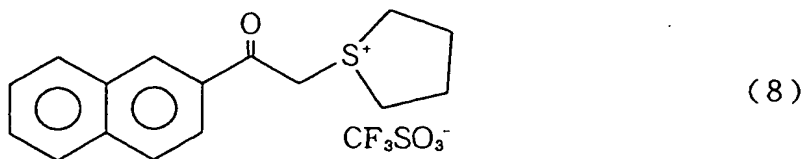
10



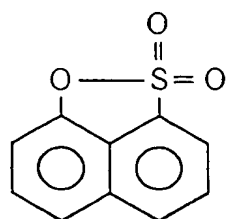
15



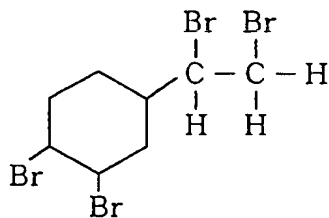
20



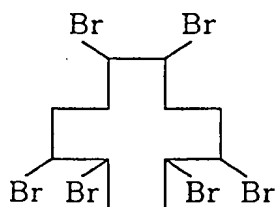
25



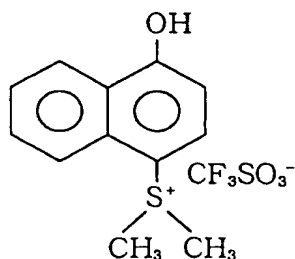
(9)



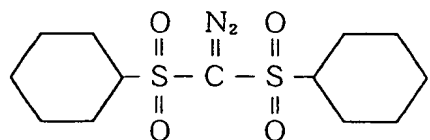
(10)



(11)



(12)



(13)

これらの光酸発生剤 (B) は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。光酸発生剤 (B) の配合割合は、高分子化合物 (A) 100重量部に対して、通常、0.01～50重量部、好ましくは0.2～30重量部である。光酸発生剤の配合割合が小さすぎるとレジストパターンの形成が困難となり、逆に、大きすぎると現像時に現像残が発生しやすくなったり、パター

ン断面形状が悪化するなどの問題が生じやすい。

(C) アミン類

本発明では、パターン形状の改善等を図るための改質剤として、
分子量が100～240、好ましくは120～220、より好まし
5 くは140～200で、760 mmHgでの沸点が200～350
℃、好ましくは210～330℃のアミン類を使用する。

アミン類の分子量が大きすぎると、一般に融点が高くなる傾向に
あり、レジスト組成物（特にレジスト組成物の溶液）の保存時や、
レジスト膜のアルカリ現像液による現像時に、アミンが析出する傾
10 向にあり、逆に、小さすぎると沸点が低くなってしまう。アミン類
の沸点が高すぎると、通常、分子量も大きくなり、分子構造が嵩高
い化合物となるため、レジスト膜中での拡散が不十分となり、表面
の難溶化層の影響を受けて、パターン形状が低下する。アミン類の
沸点が低すぎると、パターン形成時のベーク温度で揮発してしまい、
15 添加による十分な改質効果が得られない傾向にある。

アミン類（C）の具体例としては、例えば、ノニルアミン、デシル
アミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシル
アミンなどの脂肪族第一アミン類；ジアミルアミンなどの脂肪族第
二アミン類；トリブチルアミン、トリアミルアミンなどの脂肪族第
20 三アミン類；ジ（4－メチルベンジル）アミン、ジフェニルアミン、
トリベンジルアミンなどの芳香族アミン類；ヘキサメチレンテトラ
ミンなどの環状脂肪族アミン類；などが挙げられる。これらの中
でも、ジフェニルアミンなどの芳香族アミン類と、ヘキサメチレンテ
トラミンなどの環状脂肪族アミン類が好ましい。

25 アミン類（C）の配合割合は、レジスト組成物（A+B）20g
に対して、通常、 $0.001 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4}$ モル、好まし

くは $0.01 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$ モルである。アミン類の配合割合が上記範囲内にあることによって、解像性、パターン形状、マスクリニアリティなどのレジスト諸特性が向上する。

(D) 溶媒

- 5 本発明のレジスト組成物を構成する各成分は、レジスト膜を形成するために、通常、有機溶媒に溶解させて使用する。有機溶媒の使用割合は、レジスト組成物を構成する各成分が均一に溶解するに足る量比とする。有機溶媒としては、特に限定されず、一般にレジスト組成物用の溶媒として使用されているものを用いることができ、
- 10 る。

- 有機溶媒の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエス
- 15
- 20
- 25

テル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチル
エーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルア
セテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピ
レングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジ
エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジ
メチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジ
エチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化
水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N，N－ジ
メチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル
アセトアミド、N－メチルピロリドンなどの極性溶媒；などが例示
される。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上
を組み合わせて使用することができる。

(E) その他の添加剤

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、レジスト組成物に
一般に添加されている各種添加剤を配合することができる。このよ
うな添加剤としては、例えば、シリコン系またはフッ素系の界面活
性剤、保存安定剤、増感剤、ストリエーション防止剤など相溶性の
ある添加剤を挙げることができる。

(F) 現像液

本発明のレジスト組成物においては、活性化放射線の照射により
光酸発生剤（B）から発生する酸の作用を受けて、被照射部分の高
分子化合物（A）の現像液に対する溶解度が変化する。すなわち、
酸の触媒的作用により、高分子化合物（A）の官能基中の保護基が
はずれて、アルカリ可溶性基に変換する。したがって、本発明のレ
ジスト組成物は、アルカリ現像液を用いることにより、ポジ型レジ
ストとして作用する。アミン類（C）を添加することにより、解像

性、パターン形状、マスキリニアリティなどのレジスト諸特性が向上する。

本発明のレジスト組成物は、現像液として、通常、アルカリ現像液を用いる。アルカリ現像液の具体例としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミンの水溶液；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液に、通常、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなど、好ましくはイソプロパノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑止剤などを添加することができる。

(G) パターン形成方法

本発明のレジスト組成物を用いてパターンを形成するには、レジスト組成物溶液を基板上に回転塗布などの方法で塗布し乾燥して、任意の膜厚（乾燥膜厚で通常 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 程度）のレジスト膜を形成させる。このレジスト膜に、活性化放射線を用いてパターン露光する。活性化放射線としては、遠紫外線、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザなどの波長 $190 \sim 250\text{ nm}$ の短波長

光源を用いることができる。レジスト膜を形成した後、露光前に、レジスト膜が熱により劣化しない範囲内の温度、通常 80 ～ 190 °C、好ましくは 100 ～ 170 °C でプリベークすることが好ましい。プリベーク温度が、この範囲を超えて低温であると、表面に難溶解層が発生しやすく、逆に、高温であると、熱硬化や熱分解が起こる恐れがあるので、いずれも好ましくない。露光光源として、マスクを介して露光できる ArF エキシマレーザ光を用いるとき、とりわけ本発明の効果が発揮される。露光後には、露光後ベークを行うのが普通である。この露光後ベーク温度は、通常、70 ～ 180 °C である。露光後にレジスト膜を現像するには、上述した現像液を用いればよい。

実施例

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。各例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

高分子化合物の物性及びレジスト特性の評価法は、次のとおりである。

(1) 重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn)

重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) は、屈折率計 (RI) を用いたテトラヒドロフラン溶媒でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定されたポリスチレン換算値である。測定条件は、次のとおりである。

カラム温度 : 40 °C

RI 温度 : 40 °C

カラム : 東ソー社製カラム G5000HXL を 2 本直列につないだ。

テトラヒドロフランの流速 : 1.0 ml / 分

(2) 共重合体の組成比

共重合体の組成比は、 ^1H -NMRスペクトルにより測定された値である。

(3) 解像度

- 5 ライン・アンド・スペース（以下、L & S と略記）のライン幅とスペース幅とが等しく抜ける最小のライン寸法（単位： μm ）を解像度とした。

(4) 感度

- 10 上述した解像度が得られたときの露光量（単位： mJ/cm^2 ）を感度とした。

(5) 裾引き

- 15 パターン断面形状を観察し、基板との界面におけるボトム寸法が基板から $0.25\mu\text{m}$ の高さでのパターン寸法に比べて 10% 以上太い場合は、裾引きがある（表中は「あり」）と評価し、 10% 未満である場合は、裾引きがない（表中は「なし」）と評価した。

(6) 庇 (T - T o p)

- 20 SEM（走査型電子顕微鏡）によりパターン断面形状を観察し、パターンのトップに庇がある場合は、T - t o p あり（表中は「あり」）と評価し、庇がない場合は、T - t o p なし（表中は「なし」）と評価した。

(7) PED (Post Exposure Delay) 耐性

- 25 レジスト膜を $0.20\mu\text{m}$ の L & S が抜ける露光量にて露光した後、アンモニア濃度 $0.2\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の室内に 24 時間放置し、次いで、 130°C で 60 秒間のポスト・エクスポージャー・ベーク（露光後ベーク；PEB）を行い、さらに現像した後、得られたパターンの断面形状を SEM で観察した。一方、同じ露光量にて露光した

後、アンモニア雰囲気曝すことなく直ちに130℃で60秒間の露光後ベークを行い、さらに現像した後、得られたパターンの断面形状をSEMで観察した。両者のパターン形状に変化が認められなかったものを「良」と評価し、変化が認められたものを「悪」と評価した。

(8) マスクリニアリティ

レジスト膜に0.2μmのL&Sのライン幅とスペース幅とが等しい長さで抜ける露光量にて露光し、その時0.16μmのL&Sから0.25μmのL&Sの実際の寸法を測長SEMで測長し、その寸法がマスク寸法とどれだけ違うかを測定した。その差がマスク寸法の10%未満の場合、マスクリニアリティがある(表中は「あり」と評価し、10%以上である場合、マスクリニアリティがない(表中は「なし」と評価した。

(9) 保存安定性

レジスト組成物溶液を製造した日から6ヶ月間室温で保存し、6ヶ月後に該レジスト組成物溶液をシリコンウエハ基板上に塗布し、シリコンウエハ表面のゴミ検査装置(トプコン社製)で微粒子数を測定した。微粒子数が50個未満のものを保存安定性が良い(表中は「良」と評価し、50個以上のものを保存安定性が悪い(表中は「悪」と評価した。

[実施例1~2、及び比較例1~5]

高分子化合物(A)としてメバロニックラクトンメタクリレート(MLMA)/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート(2MA dMA)共重合体〔組成比(MLMA:2MA dMA)=50:50、 $M_w=9,658$ 、 $M_w/M_n=2.17$)100重量部と、光酸発生剤(B)としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスル

ホナート 2 重量部とを乳酸エチルに溶解させ、次いでアミン類として表 1 に記載の化合物を表 1 記載の配合割合（レジスト組成物 20 g に対する割合）で加え、均一に溶解させた。得られた溶液を、0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製フィルター（ミリポア社製）を用いて濾過して、レジスト組成物の溶液を調製した。

このレジスト組成物溶液をシリコンウエハ上に、膜厚 0.5 μ m となるようにスピンコートした後、130℃で60秒間のプリベークを行った。このようにしてシリコンウエハ上に形成されたレジスト膜に、ArFエキシマレーザー光ステッパ（NA=0.55）を用いて露光を行った。露光後、130℃で60秒間の露光後ベークを行い、その後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間の浸漬現像を行い、超純水でリンスしてポジ型パターンを得た。結果を表 1 に示す。

15

20

25

表 1

	実 施 例		比 較 例				
	1	2	1	2	3	4	5
アミン類	ジフェニ ルアミン	ヘキサメ チレンテ トラミン	なし	イミダ ゾール	トリエチ ルアミン	N-メチル アニン	トリフェニ ルアミン
種 類							
分子量	169	140	—	68	101	107	245
沸点 (°C)	302	280	—	255	89	194	348
添加量 ($\times 10^{-4}$ g/g)	1.0	0.25	—	0.50	1.0	1.0	1.0
レジスト特性							
感 度	5.5	17.5	2.2	3.0	42.0	4.0	2.0
解像度	0.16	0.16	0.20	0.18	0.18	0.18	0.18
裾引き	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり
T-top	なし	なし	あり	あり	なし	あり	あり
PED 耐性	良	良	悪	悪	良	悪	悪
マスクリニ アリティ	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし
保存安定性	良	良	良	悪	良	良	悪

表 1 の結果から、分子量が 100 ~ 240 で、沸点が 200 ~ 350
 °C のアミン類を添加した化学増幅型レジスト組成物は、ArFエキ
 シマレーザー光（波長 193 nm）による露光で、優れた解像度、

パターン形状、マスクリニアリティを示し、感度、P E D 耐性、保存安定性などにも優れることが判った。

産業上の利用可能性

- 5 本発明によれば、A r F エキシマレーザー光などの短波長の活性化放射線に対して高感度かつ高解像性で、良好な断面形状を有するパターンを形成することができ、マスクリニアリティが良好で、P E D 耐性に優れ、しかも、保存安定性に優れた化学増幅型レジスト組成物が提供される。本発明のレジスト組成物は、I C や L S I などの
- 10 半導体素子、液晶表示基板、プリント基板などをリソグラフィ技術により製造する際に有用であり、特に、微細パターンの形成が要求される半導体素子の製造工程に好適である。

15

20

25

請求の範囲

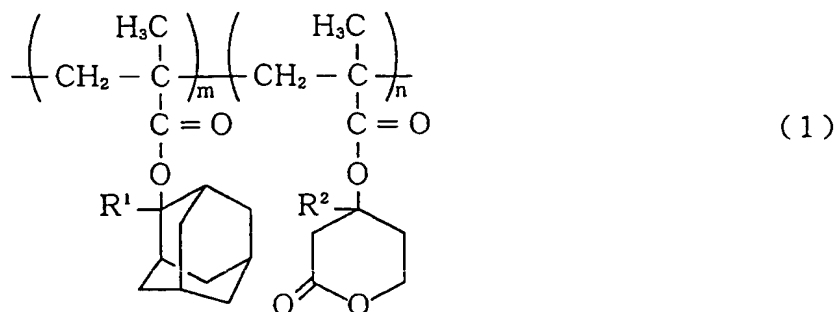
1. 酸により分解されてアルカリ可溶性を付与する官能基を有し、芳香環を持たない高分子化合物（A）、活性化放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、及び分子量が100～240で、
5 760 mmHgでの沸点が200～350℃であるアミン類（C）を含有するレジスト組成物。

2. 高分子化合物（A）が、酸により分解される官能基を有する（メタ）アクリレート（ a_1 ）と脂環式アルキル（メタ）アクリレート（ a_2 ）との共重合体（ A_1 ）である請求項1記載のレジスト組成物。
10

3. （メタ）アクリレート（ a_1 ）が、（±）-メバロニックラクトン（メタ）アクリレートである請求項2記載のレジスト組成物。
15

4. 脂環式アルキル（メタ）アクリレート（ a_2 ）が、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートである請求項2記載のレジスト組成物。

20 5. 共重合体（ A_1 ）が、式（1）



〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基であり、 m 及び n は、各繰返し単位の割合を示し、 $m:n$ は、モル比で30:70～70:30である。〕

10 で表され、重量平均分子量 (M_w) が1,000～100,000で、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) の比が1.0～3.0の範囲内にある共重合体である請求項2記載のレジスト組成物。

15 6. 共重合体 (A_1) が、(±)-メバロニックラクトンメタクリレートと2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートとの共重合体である請求項5記載のレジスト組成物。

20 7. アミン類 (C) が、脂肪族第一アミン類、脂肪族第二アミン類、脂肪族第三アミン類、芳香族アミン類、または環状脂肪族アミン類である請求項1記載のレジスト組成物。

25 8. 脂肪族第一アミン類がノニルアミン、デシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、またはペンタデシルアミンであり、脂肪族第二アミン類がジアミルアミンであり、脂肪族第三アミン類がトリブチルアミン、またはトリアミルアミンであり、芳香

族アミン類がジ(4-メチルベンジル)アミン、ジフェニルアミン、またはトリベンジルアミンであり、環状脂肪族アミン類がヘキサメチレンテトラミンである請求項7記載のレジスト組成物。

5 9. 高分子化合物(A) 100重量部に対して、活性化放射線の照射により酸を発生する化合物(B) 0.01~50重量部、及びアミン類(C)をレジスト組成物20gに対して $0.001 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4}$ モル含有する請求項1記載のレジスト組成物。

10 10. 各成分(A)~(C)を均一に溶解するに足る量の有機溶媒をさらに含有する請求項1記載のレジスト組成物。

15 11. 基板上に、酸により分解されてアルカリ可溶性を付与する官能基を有し、芳香環を持たない高分子化合物(A)、活性化放射線の照射により酸を発生する化合物(B)、及び分子量が100~240で、760mmHgでの沸点が200~350℃であるアミン類(C)を含有するレジスト組成物からなるレジスト膜を形成する工程、該レジスト膜にパターン露光する工程、露光後のレジスト膜をポストエクスポージャーバークする工程、及び現像液として
20 アルカリ現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ G03F7/039, G03F7/004, C08L33/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ G03F7/039, G03F7/004, C08L33/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-249662, A (Shiplay Co., Inc.), September 28, 1993 (28. 09. 93), Claims ; page 4, column 5, lines 9 to 22 & EP, 537524, A	1-11
Y	JP, 5-127369, A (NEC Corp.), May 25, 1993 (25. 05. 93), Claims (Family: none)	1-11
Y	JP, 5-80515, A (Fujitsu Ltd.), April 2, 1993 (02. 04. 93), Claims & US, 5585222, A & US, 5585219, A	1-11
Y	JP, 5-346668, A (Fujitsu Ltd.), December 27, 1993 (27. 12. 93), Claims (Family: none)	1-11
Y	JP, 7-191463, A (Fujitsu Ltd.), July 28, 1995 (28. 07. 95), Claims & US, 5660969, A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search May 12, 1998 (12. 05. 98)		Date of mailing of the international search report May 26, 1998 (26. 05. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-252324, A (NEC Corp.), October 3, 1995 (03. 10. 95), Claims & US, 5621019, A	1-11
Y	JP, 8-305023, A (Fujitsu Ltd.), November 22, 1996 (22. 11. 96), Claims (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/00705

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.[°] G03F7/039, G03F7/004, C08L33/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.[°] G03F7/039, G03F7/004, C08L33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 5-249662, A (シツプリー・カンパニー・インコーポレイテッド), 28. 9月. 1993 (28. 09. 93), 特許請求の範囲, 第4頁第5欄第9-22行, &EP, 537524, A	1-11
Y	JP, 5-127369, A (日本電気株式会社), 25. 5月. 1993 (25. 05. 93), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, 5-80515, A (富士通株式会社), 2. 4月. 1993 (02. 04. 93), 特許請求の範囲, &US, 5585222, A&US, 5585219, A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 05. 98

国際調査報告の発送日

26.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2H

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 5-346668, A (富士通株式会社), 27. 12月. 1993 (27. 12. 93), 特許請求の範囲, (ファミリーな し)	1-11
Y	J P, 7-191463, A (富士通株式会社), 28. 7月. 1 995 (28. 07. 95), 特許請求の範囲, &US, 5660969, A	1-11
Y	J P, 7-252324, A (日本電気株式会社), 3. 10月. 1995 (03. 10. 95), 特許請求の範囲, &US, 5621019, A	1-11
Y	J P, 8-305023, A (富士通株式会社), 22. 11月. 1996 (22. 11. 96), 特許請求の範囲, (ファミリーな し)	1-11

THIS PAGE BLANK (USPTO)